

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009504698

WPI Acc No: 1993-198234/199325

Related WPI Acc No: 1993-198235

XRAM Acc No: C93-087774

XRPX Acc No: N93-152526

Adhesive, water-impermeable binding layer for composites - i.e. of synthetic material and metal, glass or ceramic, comprises solidified polyphenol resin polymethacrylate dispersion

Patent Assignee: UNIV OF DAYTON (UYDA-N); HERAEUS KULZER GMBH (HERA); KETTENBACH GMBH & CO KG A (KETT-N)

Inventor: SALYER I O; GOEBEL R; MUSIL R; WELKER D

Number of Countries: 015 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 4228530	A1	19930617	DE 4228530	A	19920827	199325 B
WO 9311732	A1	19930624	WO 92EP2820	A	19921205	199326
EP 553448	A1	19930804	EP 92120915	A	19921208	199331
EP 570559	A1	19931124	EP 92924677	A	19921205	199347
			WO 92EP2820	A	19921205	
DE 59205973	G	19960515	DE 505973	A	19921205	199625
			EP 92924677	A	19921205	
			WO 92EP2820	A	19921205	

Priority Applications (No Type Date): DE 4212895 A 19920416; DE 4140504 A 19911209; DE 4228538 A 19920827

Cited Patents: 2.Jnl.Ref; DE 3810907; EP 326097; FR 2227309; GB 2091748; JP 61261384; US 4319942; EP 223067

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

DE 4228530	A1	5	C08L-061/10		
------------	----	---	-------------	--	--

WO 9311732	A1	G 17	A61K-006/00		
------------	----	------	-------------	--	--

Designated States (National): JP US

Designated States (Regional): AT CH DE FR IT NL

EP 553448	A1	G 5	A61C-009/00		
-----------	----	-----	-------------	--	--

Designated States (Regional): AT BE CH ES FR GB GR IT LI LU NL SE

EP 570559	A1	G	A61K-006/00	Based on patent	WO 9311732
-----------	----	---	-------------	-----------------	------------

Designated States (Regional): AT CH DE FR IT LI NL

DE 59205973	G	A61K-006/00	Based on patent	EP 570559	
-------------	---	-------------	-----------------	-----------	--

Based on patent WO 9311732

Abstract (Basic): DE 4228530 A

In an adhesive, water-impermeable and hydrolysis-resistant bonding layer for metal-, ceramic- or glass-polymer synthetic composites, the bonding layer is formed of a solidified phenol resin-methacrylate dispersion.

A composite is made by application of the dispersion to a support, followed by appln. of a further component of the composite. The dispersion is opt. applied to a support, is heated to 120-220 deg.C, and is treated with a methacrylic opacifier, followed by appln. of a methacrylate opacifier, followed by a layer of a synthetic contg. methacrylate.

USE/ADVANTAGE - In dentistry, or for prodn. of machinery or vehicle bodies. The composite resists mechanical stress, temp. changes,

This Page Blank (uspto)

and the effect of moisture, and firm, permanent bond is obtd. in a simple process. Water diffusion is prevented and no additional bonding agents are needed

Dwg. 0/0

Title Terms: ADHESIVE; WATER; IMPERMEABLE; BIND; LAYER; COMPOSITE; SYNTHETIC; MATERIAL; METAL; GLASS; CERAMIC; COMPRISE; SOLIDIFICATION; POLYPHENOL; RESIN; POLYMETHACRYLATE; DISPERSE

Derwent Class: A14; A21; A81; A96; D21; G02; G03; P32; P73; Q74

International Patent Class (Main): A61C-009/00; A61K-006/00; C08L-061/10

International Patent Class (Additional): A61K-006/02; A61K-006/10; B32B-027/06; B32B-027/42; C04B-014/02; C08J-005/12; C08K-005/00; C08K-009/12; C08L-023/06; C08L-033/10; C08L-033/14; C08L-091/06; C09J-004/06; C09K-005/00; F24D-015/02

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-C01B1; A12-A05B1; A12-A05D; D08-A; G03-B02D1; G03-B02E

?

This Page Blank (uspto)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 42 28 530 A 1

⑲ Aktenzeichen: P 42 28 530.5
⑳ Anmeldetag: 27. 8. 92
㉑ Offenlegungstag: 17. 6. 93

⑤ Int. Cl. 5:
C 08 L 61/10
C 08 L 33/10
C 08 L 33/14
B 32 B 27/42
B 32 B 27/06
C 08 J 5/12
A 61 K 6/02
// A 61 K 6/04, 6/087,
C 08 J 3/24, C 08 K 5:54,
C 08 L 29/14, C 08 J
3/28, C 09 J 161/10

DE 42 28 530 A 1



③① Innere Priorität: ③② ③③ ③①
09.12.91 DE 41 40 504.8 16.04.92 DE 42 12 895.1

⑦① Anmelder:
Göbel, Roland, Dr., O-6900 Jena, DE

⑦④ Vertreter:
Pfeiffer, R., Dipl.-Phys.; Bock, G., Dipl.-Ing.,
Pat.-Anwälte, O-6900 Jena

⑦② Erfinder:
gleich Anmelder

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Haftfeste, wasserundurchlässige und hydrolysebeständige Verbundschicht für Metall-, Keramik-, Glas-, Polymer-Kunststoff-Verbunde und Dispersion zu deren Herstellung

⑤⑦ Die Erfindung betrifft eine haftfeste, wasserundurchlässige und hydrolysebeständige Verbundschicht für Metall-, Keramik-, Glas-, Polymer-Kunststoff-Verbunde und Dispersion zu deren Herstellung. Die Aufgabe der Erfindung, eine derartige Verbundschicht anzugeben, die ohne großen apparativen Aufwand und ohne präzise Einhaltung von Prozessparametern herstellbar ist, wird durch Einsatz einer verfestigten Phenolharz-Methacrylat-Dispersion gelöst.

DE 42 28 530 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine haftfeste, wasserundurchlässige und hydrolysenbeständige Verbundschicht für Metall-, Keramik-, Glas-, Polymer-Kunststoff-Verbunde und eine Dispersion zu deren Herstellung. Vorzugsweise findet die erfindungsgemäße Verbundschicht Verwendung für Verbunde, die ständigen mechanischen und Temperaturwechsel-Beanspruchungen unter gleichzeitiger Feuchteeinwirkung unterliegen, hier insbesondere für Verbunde in der Dentaltechnik.

In den letzten Jahren sind zahlreiche Vorschläge gemacht worden, Kunststoffe spaltfrei mit Metalloberflächen zu verbinden. Grundprinzip dieser Verfahren ist, daß in einem ersten Schritt eine anorganische (meist silikatische) Schicht auf eine Metalloberfläche aufgebracht (Silikatisierung) und in einem zweiten Schritt die Oberfläche mit einem funktionellen Alkoxysilan (Silanisierung) bestrichen wird. Dabei stellt dieses Haftsilan (meist hydrolysiertes γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan) das Bindeglied zwischen der anorganischen silikatischen Schicht und einem methacrylathaltigen Dentalkunststoff dar, wobei einerseits die freien OH-Gruppen des Haftsilans mit den Oberflächen-OH-Gruppen der Silikatschicht unter Kondensationsreaktionen an die Silikatschicht chemisch gebunden werden, während andererseits über die Methacrylatgruppe des Haftsilans eine Anbindung z. B. an einen Dentalkunststoff erfolgt. Die bekannten Verfahren unterscheiden sich durch die Methoden des unterschiedlichen Aufbringens der Silikatschicht, während das Aufbringen des Haftsilans bei allen beschriebenen Verfahren nahezu identisch ist.

Die US-PS 43 64 731 beschreibt ein Verfahren zum Aufbringen einer Siliziumdioxidschicht auf metallische Dentalprothesenteile durch eine Hochfrequenz-Magnetron-Sputtervorrichtung. Da hierfür eine Vakuumbeschichtungsanlage benötigt wird, ist das Verfahren mit einem erheblichen apparativen Aufwand verbunden.

In der DE-PS 34 03 894 erfolgt das Aufbringen der Silikatschicht durch einen deutlich einfacheren Flammhydrolyseprozeß des Tetraethoxysilans, wobei allerdings gute Haftfestigkeiten des Kunststoffs auf dem Metall nur bei genauer Einhaltung der Geräteparameter erhalten werden.

Weiterhin ist in DD-WP B32B/3 21 100-3 ein Verfahren beschrieben, bei dem eine Silikat-Chromoxid-Schicht durch eine Sol-Gel-Lösung auf eine Dentallegierungsoberfläche aufgebracht und durch einen nachfolgenden Temperprozeß (320°C, 2—8 min) verfestigt wird. Als kritisch erweisen sich dabei vor allem Dentallegierungen mit einem höheren Kupfergehalt (> 5 Masse-%), da dann durch den Temperprozeß an der Legierungsoberfläche schlecht haftendes Kupfer-II-Oxid gebildet wird, wodurch der Metall-Kunststoff-Verbund geschwächt wird.

In der DE-PS 38 02 043 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem die Silikatschicht durch einen Sandstrahlprozeß aufgebracht wird, indem dem Strahlkorund eine gewisse Menge Siliziumdioxid einer mittleren Partikelgröße $\leq 5 \mu\text{m}$ zugesetzt wird. Im Aufschlagbereich der Korundteilchen treten dabei örtlich solche Energiedichten auf, die ausreichend sind, die feinteiligen Silikatpartikel auf die metallische Oberfläche aufzuschmelzen. Auch mit diesem Verfahren sind ausreichende Verbundfestigkeiten nur durch genaueste Einhaltung der Bedienungsparameter zu erreichen.

Die beschriebenen bekannten Verfahren erfordern alle einen teuren apparativen Geräte- bzw. Chemikalienaufwand und mehrere Prozeßschritte. Außerdem sind die Si—O—Si-Bindungen der Silikatschicht bei Verwendung im Dentalbereich durch ständige Feuchtebelastung der Kunststoff-Metall-Verbunde im Mundmilieu einem ständigen Hydrolyseangriff ausgesetzt, was bei längerer Einwirkung zu einer Schwächung der Verbundfestigkeit führen kann.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, eine mit geringem apparativen Aufwand preiswert herstellbare haftfeste, wasserundurchlässige, hydrolysebeständige Schicht anzugeben, die geeignet ist, Kunststoffe, insbesondere methacrylathaltige Dentalkunststoffe bzw. Klebstoffe dauerhaft mit einer hohen Haftfestigkeit randspaltfrei an Metall-, Glas-, Keramik- bzw. organische Oberflächen zu binden.

Die Aufgabe der Erfindung wird durch die in den Kennzeichen der Patentansprüche aufgeführten Mittel gelöst. Zur Herstellung der Verbundschicht wird eine Dispersion eingesetzt, die erfindungsgemäß aus einer Phenol-Formaldehyd-Dispersion (neben Phenol als Ausgangsmonomer für die Formaldehydreaktion können auch selbstverständlich Phenolderivate, wie Kresole und Resorzin als Reaktionspartner verwendet werden) mit hydroxymethyliertem Phenol mit freien Methylolgruppen, Polyvinylformal bzw. Polyvinylbutyral als plastifizierende Komponente, dispergiertem Acrylat, destilliertem Wasser und Aceton besteht. Dieser Dispersion werden eine oder mehrere olefinische ungesättigte ein- bzw. multifunktionelle Methacrylatverbindungen zugesetzt. Bei diesem polymerisationsfähigen olefinischen ungesättigten Monomeren kann es sich auch um Alkoxysilane mit mindestens einer polymerisationsfähigen olefinischen ungesättigten Gruppe, wie z. B. Methacrylsäure-3-trimethoxysilylpropylester oder Vinyltrimethoxysilan handeln. Insbesondere setzt sich eine erfindungsgemäße Phenolharz-Dispersion, bezogen auf 100 ml Dispersion aus 0,5 bis 5 g Phenol, 0,25 bis 2,5 g Formaldehyd, 0,05 bis 0,5 g Polyvinylformal bzw. Polyvinylbutyral, 1 bis 5 g dispergiertem Acrylat, 10 bis 30 ml destilliertem Wasser, 10 bis 30 ml Aceton und 40—60 ml Isopropanol bzw. einem anderen Lösungsmittel zusammen. Dieser Dispersion werden 2 bis 20 g einer oder mehrerer olefinischer ungesättigter ein- bzw. multifunktionaler Methacrylatverbindungen zugesetzt, so daß im Ergebnis eine erfindungsgemäße Phenolharz-Methacrylat-Dispersion entsteht. Diese Dispersion wird auf eine Metall-, Glas-, Keramik- bzw. organische Oberfläche aufgestrichen und einer Temperaturbehandlung zwischen 120 bis 220°C unterzogen. Dabei kondensieren die Methylolphenole über die Resol- und Resitolharze schließlich zu raumvernetzenden Resistharzen zur erfindungsgemäßen Verbundschicht. Die Methacrylatmonomere können durch basekatalytische Additionsreaktionen der Methylengruppe des Methacrylatmonomers an die Carbonylfunktion des Aldehyds (Aldoladdition) bzw. durch interpenetrierende Netzwerke in dieses Phenolharzraumnetz eingebunden werden. Gegenüber dem Stand der Technik weist die erfindungsgemäße Lösung folgende Vorteile auf:

— Die aufgetragene Schicht verhindert den Verbund schwächende Wasserdiffusion über einen Kunststoff

bzw. Klebstoff zu einer z. B. Metallegierungsoberfläche.

- Das Verfestigen der Schicht erfolgt in einem relativ niedrigen Temperaturbereich (120—220°C), so daß es z. B. an kritischen Dentallegierungen zu keinen Verfärbungen oder Verzunderungen kommt.
- Die erfindungsgemäße Lösung ist völlig unabhängig von den in Kontakt zu bringenden Verbundmaterialien.
- Bei der erfindungsgemäßen Lösung wird keine zusätzliche Haftvermittlerlösung benötigt, da die Haftvermittlermoleküle bereits in der Verbundschicht integriert sind.
- Die erfindungsgemäße Lösung läßt sich durch geringen apparativen Aufwand, wie einfache Wärmequellen, problemlos in jedem Anwendungsbereich ohne aufwendige Einhaltung von Prozeßparametern realisieren.

5

10

Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung, insbesondere ihr Einsatz in der Dentaltechnik, sind den Unteransprüchen entnehmbar und sollen in folgenden Ausführungsbeispielen, die die Erfindung nicht beschränken, näher abgehandelt werden.

Die im weiteren aufgeführten Zug- bzw. Druckscherfestigkeitswerte von Metall-Kunststoff-Verbunden bzw. Metall-Metall-Verklebungen dienen der Betätigung der erfindungsgemäßen Lösung, ohne jedoch die Art des eintretenden Haftmechanismus näher erklären zu können, da hier bisherige Erklärungen zur Haftung revidiert werden müssen.

15

Als ein Vergleichswert der Verbundfestigkeit dient die unkonditionierte Oberfläche (Leerwert), wobei auch diese Oberfläche, wie auch die zum Einsatz der Erfindung dienenden Oberflächen, zunächst gesandstrahlt werden (Aluminiumkorund 50—250 µm, 1—5 bar). Ein weiterer Vergleichswert ist die Haftfestigkeit, die erreicht wird, wenn die Festkörperoberflächen lediglich mit einem Teil der erfindungsgemäßen Dispersion (Dispersion A) beschichtet werden und schließlich als dritter Vergleichswert die Scherfestigkeiten die mit der erfindungsgemäßen Dispersion erzielt werden.

20

Zusammensetzung der Dispersion A:

25

0,5 g Phenol,
0,25 g Formaldehyd,
0,05 bis 0,5 g Polyvinylformal bzw. Polyvinylbutyral,
2 g dispergiertes Acrylat,
20 ml destilliertes Wasser,
60 ml Isopropanol,
20 ml Aceton,
1 ml 0,0001 n Ammoniaklösung.

30

Zu 100 ml dieser Lösung werden zur Erzielung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung (Dispersion B)

35

2 g Methacrylsäure-3-trimethoxysilylpropylester,
5 g Methylmethacrylat,
2 g Triethylenglycoldimethacrylat,
1 g 1,4-Butandiol-dimethacrylat,
1 g Trimethylolpropantriacrylat,
0,1 g Campherchinon,
0,2 g Triethanolamin

40

zugegeben.

45

Diese Dispersion und zur Schaffung der genannten Vergleichswerte auch die Dispersion A allein wird im Beispiel auf gesandstrahlte Dentallegierungen aufgebracht und einer ca. 15minütigen Temperaturbehandlung bei 120 bis 220°C, vorzugsweise 150°C, unterzogen. Im weiteren kann auf diese Oberfläche ein Opaker auf Methacrylat-Basis aufgetragen und polymerisiert werden. Daran anschließend wird ein Kunststoffzylinder (im Beispiel mit 5 mm Durchmesser und 2 mm Höhe) aufmodelliert und ebenfalls in einem Lichtgerät gehärtet.

50

In diesem Fall ist es von Vorteil, der erfindungsgemäßen Dispersion 0,1 bis 1 Masse-% von photoaktiven Komponenten, wie Campherchinon, Triethanolamin, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat o. ä., zuzusetzen, was eine weitere Haftverbesserung bewirkt. Diese so hergestellten Metall-Kunststoff-Verbunde werden eine Stunde in destilliertem Wasser gekocht, 24 h im Wasser gelagert und danach in einem Druck-Schwer-Versuch (Vorschubgeschwindigkeit 1 mm min⁻¹) auf Verbundfestigkeit getestet. Die erzielten Verbundfestigkeitswerte sind in Tabelle 1 und 2 aufgeführt.

55

60

65

Tabelle 1

Metall-Kunststoff-Verbund

	Dentallegierung	Scherfestigkeit Leerwert (MPa)	Dispersion A (MPa)	Dispersion B (MPa)
5				
10	Maingold	11	12	16
	Degulor	10,5	11	15,5
	Palliag	9	11	18
	Auropa 12	10,8	11,2	16,5
	Duo Pal 6	8,8	10,4	16,5
15	Simidur	7,9	10,2	16,9
	Wiron 88	7,2	9,5	15,3

Tabelle 2

Metall-Kunststoff-Verbund

	Dentallegierung	Scherfestigkeit Leerwert (MPa)	Dispersion A (MPa)	Dispersion B (MPa)
20				
25				
	P 50	15,4	16,7	28,5
	Estilux	15,1	16,8	26,8
30	Visio-Molar	13,4	15,2	25,6
	Charisma	12,1	14,8	23,2
	Heliomolar	11,2	12,5	19,5

Neben den in den Tabellen 1 und 2 dargestellten Metall-Kunststoff-Verbunden dienen die in Tabelle 3 aufgeführten Zugscherfestigkeitswerte von Metall-Metall-Verklebungen der weiteren Bestätigung des erfindungsgemäßen Erfolges. Die Metalloberflächenkonditionierung erfolgt dabei analog der bereits zur Erstellung der Metall-Kunststoff-Verbunde beschriebenen Vorgehensweise. Die Überlappungslänge der Klebung beträgt dabei 10 mm und die Klebefläche 50 mm². Diese Verklebungen wurden 10 Stunden gekocht.

Tabelle 3

Metall-Kunststoff-Verbund

	Klebstoff	Scherfestigkeit Leerwert (MPa)	Dispersion A (MPa)	Dispersion B (MPa)
45				
50	Chemiace	12,8	14,5	28,5
	Brilliant enamel kit	14,4	16,3	25,2
	Palavit 55	12,1	13,8	25,4
	Microfill pontic	11,2	13,2	20,8
	Helapox blau	9,5	20,2	19,5

Im Vergleich zu den methacrylathaltigen Dentalklebstoffen nimmt Helapox blau (Epoxidharz) eine gewisse Sonderstellung ein.

Sowohl die Zug-Scherfestigkeiten der Metall-Metall-Verklebungen als auch die Druck-Scherfestigkeiten der Metall-Dentalkunststoff-Verbunde zeigen, daß mit der erfindungsgemäßen Lösung eine um etwa 100% höhere Haftfestigkeit gegenüber den unkonditionierten Oberflächen zu erreichen ist. Der Bruch stellt sich als reiner Kohäsionsbruch dar. Durch die Erfindung steht eine haftfeste, wasserundurchlässige und hydrolysebeständige Verbundschicht zur Verfügung, die sich für die vielfältigsten Verbunde eignet und somit auch nicht auf die Verwendung in der Dentaltechnik beschränkt ist.

Eine ebenso vorteilhafte Verwendung erfindungsgemäßer Dispersion als Lackunterschicht ist im Maschinen- und Karosseriebau gegeben, wodurch eine deutliche Verlängerung der Lebensdauer des Verbundschichtsystems selbst unter tropischen Bedingungen erreichbar ist.

1. Haftfeste, wasserundurchlässige und hydrolysebeständige Verbundschicht für Metall-, Keramik-, Glas-, Polymer-Kunststoff-Verbunde, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbundschicht durch eine verfestigte Phenolharz-Methacrylat-Dispersion gebildet ist. 5
2. Dispersion zur Herstellung einer Verbundschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß einer Phenolharz-Dispersion, die zumindest hydroxymethyliertes Phenol mit freien Methylolgruppen, dispergiertes Acrylat, dest. Wasser und Aceton enthält, eine oder mehrere olefinische ungesättigte ein- bzw. mehrfunktionelle Methacrylatverbindungen zugesetzt sind.
3. Dispersion zur Herstellung einer Verbundschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 100 ml einer Phenolharzacrylat-Dispersion, die 0,5 bis 5 g hydroxymethyliertes Phenol mit freien Methylolgruppen, 1 bis 5 g dispergiertes Acrylat, 10 bis 30 ml dest. Wasser, 10 bis 30 ml Aceton enthält, 2 bis 20 g einer oder mehrerer olefinischer ungesättigter ein- bzw. mehrfunktioneller Methacrylatverbindungen zugesetzt sind. 10
4. Dispersion nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Methacrylatverbindungen um Urethanmethacrylate und/oder Hydroxymethacrylate bzw. andere mono- und mehrfunktionelle Methacrylate handelt. 15
5. Dispersion nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Dispersion 1 bis 10 g eines funktionellen Alkoxysilans zugesetzt sind.
6. Dispersion nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Alkoxysilanen um solche mit drei, zwei oder einer Meth- bzw. Ethoxygruppe und mindestens einer funktionellen organischen Gruppe handelt. 20
7. Dispersion nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der funktionellen organischen Gruppe des Alkoxysilans um eine Alkyl-, Phenyl-, Vinyl-, Methacrylat- oder Epoxygruppe handelt.
8. Dispersion nach Anspruch 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Alkoxysilanen um Vinyltrimethoxysilan, Methacrylsäure-3-trimethoxysilan, 3-Glycidoxypropyltriethoxysilan oder Aminoethylaminopropyltrimethoxysilan handelt. 25
9. Dispersion nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Dispersion 0,1 bis 1 Masse-% von photoaktiven Komponenten, bezogen auf die Masse der Methacrylatverbindungen zugesetzt sind.
10. Dispersion nach Anspruch 2 oder 3 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß die photoaktive Komponente vorzugsweise aus Campherchinon, Triethanolamin bzw. N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat besteht. 30
11. Dispersion nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion einen pH-Wert zwischen 7,2 und 8 aufweist.
12. Verfahren zur Herstellung einer haftfesten, wasserundurchlässigen und hydrolysebeständigen Verbundschicht für Metall-, Keramik-, Glas-, Polymer-Kunststoff-Verbunde, dadurch gekennzeichnet, daß auf einem Träger eine Phenolharz-Methacrylat-Dispersion aufgebracht wird, diese einer Temperaturbehandlung im Bereich von 120 bis 220°C unterworfen wird und danach auf diese Schicht ein weiterer Stoff des Verbundes aufgebracht wird. 35
13. Verfahren zur Herstellung einer haftfesten, wasserundurchlässigen und hydrolysebeständigen Verbundschicht für Metall-, Keramik-, Glas-, Polymer-Kunststoff-Verbunde, insbesondere im Bereich der Dentaltechnik nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß auf einem Träger eine Phenolharzacrylat-Methacrylat-Dispersion aufgebracht wird, diese einer Temperaturbehandlung im Bereich von 120 bis 220°C unterworfen wird, diese Schicht mit einem Opaker auf Methacrylat-Basis versehen wird und danach anschließend auf diese Schicht ein methacrylathaltiger Kunststoff aufgebracht wird. 40
14. Haftfeste Verbundschicht für die Verwendung in Maschinen- und Karosseriebau, dadurch gekennzeichnet, daß als Lackunterschicht eine Phenolharz-Methacrylat-Dispersion, hergestellt aus einer Phenolharz-Dispersion, die wenigstens hydroxymethyliertes Phenol mit freien Methylolgruppen, dispergiertes Acrylat, destilliertes Wasser, Aceton und eine oder mehrere olefinische ungesättigte ein- bzw. mehrfunktionelle Methacrylatverbindungen enthält, eingesetzt ist, die zur Verfestigung einer Temperaturbehandlung unterworfen wird. 45
15. Haftfeste Verbundschicht nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Phenolharz-Methacrylat-Dispersion Teile von Bestandteilen der danach auf sie aufzubringenden Lackschicht zugegeben sind. 50
16. Haftfeste Verbundschicht nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfestigung der Phenolharz-Methacrylat-Dispersion vor Aufbringung einer oder mehrerer weiterer Lackschichten durch eine Temperaturbehandlung bei Temperaturen von 120 bis 220°C erfolgt. 55

55

60

65

- Leerseite -